

SÉRIE A, N° 1390

N° D'ORDRE :

2255

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mladen PAIĆ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFATES MERCURIQUES A
L'AIDE DES RAYONS X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Février 1933 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*
PAUL JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1390

N° D'ORDRE :

2255

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mladen PAIĆ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFATES MERCURIQUES A
L'AIDE DES RAYONS X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1933** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

JEAN PERRIN..... }
PAUL JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
N.....	Étude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN..	Théories physiques.
E. ESCLANGON..	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
G. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.

Professeurs

E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY..	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY....	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Év. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).

Secrétaire
Secrétaire honoraire...

A. PACAUD
D. TOMBECK



A MONSIEUR GEORGES URBAIN
Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA CHÈRE FEMME

RECHERCHES SUR LES SULFATES MERCURIQUES A L'AIDE DES RAYONS X

Par M. Mladen PAIĆ

INTRODUCTION

Lorsque les bases de la chimie furent établies par les chimistes des ^{xviii}^e et ^{xix}^e siècles, cette science s'est développée très rapidement. Aujourd'hui les combinaisons minérales et organiques se chiffrent par centaines de mille. Cependant, dans ce nombre, bien des espèces se présentent comme imparfaitement définies. La difficulté, où se sont trouvés les chercheurs, de distinguer les corps purs des mélanges en est la cause. Depuis, la notion de corps défini s'est précisée ; des critères nouveaux ont permis de reconnaître les espèces pures ; les méthodes basées sur la règle des phases de Gibbs ont notamment permis de trancher la question de l'existence de nombreuses espèces chimiques. Chaque méthode possède des limites et des difficultés d'application. Le cas se présente pour des corps insolubles, sans tension de vapeur mesurable, et ceux qui sont décomposables avant la fusion. Des considérations nouvelles doivent alors entrer en jeu. D'autre part les méthodes ressortissant à la règle des phases, excellentes en soi, exigent une grande somme de travail, beaucoup de patience et de discipline de la part de l'expérimentateur. C'est pourquoi, trop souvent elles

n'ont pas été employées, et, encore aujourd'hui, on trouve dans les traités la description d'un grand nombre de combinaisons qui, en réalité, n'existent pas.

Une méthode nouvelle a été découverte par Debye et Scherrer en 1916 et indépendamment de ces auteurs par Hull en 1917 ; cette méthode, basée sur la diffraction des rayons X par les poudres cristallines, constitue un outil puissant pour la recherche chimique. De même qu'un spectre lumineux d'émission est caractéristique d'un élément, de même un diagramme de Debye et Scherrer est caractéristique d'une phase cristalline. Déjà en 1919 Hull a appliqué cette méthode à l'analyse des mélanges : les diagrammes de diffraction des rayons X sont additifs, de sorte que le diagramme d'un mélange est constitué par la superposition des diagrammes de ses composants. Connaissant les roentgenogrammes de deux composés, on peut reconnaître aisément ceux-ci dans un diagramme de leur mélange.

La méthode de Debye, Scherrer et Hull est relativement rapide et simple. Elle est applicable à toutes les combinaisons cristallisées, ce qui représente la presque totalité des composés de la chimie minérale et de la chimie organique, ainsi qu'une partie des substances colloïdales et biologiques. Mais, comme toute méthode, elle ne convient pas à tous les cas possibles. C'est ainsi qu'elle est difficilement applicable dans le cas des substances isomorphes ; il faut alors l'employer avec précaution et recouper les résultats par d'autres méthodes.

La littérature décrit un grand nombre de sulfates mercuriques, soit basiques, soit combinés à d'autres sels. Leurs formules sont parfois très compliquées et leur existence douteuse. C'est pourquoi nous avons décidé de nous occuper de la chimie des sulfates mercuriques, en utilisant principalement, comme moyen d'investigation, la méthode de diffraction des rayons X. Ce nouveau moyen nous a été

toujours très utile et en beaucoup de cas indispensable pour élucider certaines questions. Il nous a permis de réfuter l'existence d'un grand nombre de combinaisons et d'établir celle d'autres composés encore inconnus.

Le présent travail a été exécuté à la Sorbonne dans le laboratoire de Chimie générale, sur l'initiative de M. le Professeur G. Urbain. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici tous mes remerciements et ma reconnaissance pour les conseils précieux qu'il m'a donnés, la sollicitude avec laquelle il a suivi ce travail et l'appui qu'il m'a apporté.

Je remercie mon ami M. M. Mathieu qui m'a initié à la technique des rayons X, et dont les multiples conseils m'ont été des plus utiles.

Il me faut également remercier d'une part M. Kurylenko qui s'est souvent chargé de la préparation des diagrammes de rayons X, et d'autre part ma chère femme qui m'a aidé à faire les très nombreux calculs qu'exige l'interprétation de ces diagrammes.

Je dois d'autre part une profonde gratitude au Gouvernement français et à la Fondation Edmond de Rothschild qui m'ont aidé matériellement et qui ont rendu ainsi possible l'exécution de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Méthodes d'analyse chimique. — Au cours de ce travail il a été nécessaire de doser le mercure mercurique, le soufre, qui était sous forme de sulfate et de sulfure, et l'iode. Les méthodes différaient suivant les propriétés des substances dans lesquelles ces corps devaient être dosés.

Quand on a affaire à un sulfate soluble dans l'acide sulfurique 2 *N*, on dose le mercure volumétriquement, à l'aide d'une solution de sulfocyanure *N*/10 (1). Si le sel est insoluble, comme c'est le cas pour les sulfates thiomercuriques, on doit l'oxyder d'abord en sulfate mercurique, à l'aide d'un mélange sulfonitrique (2). Après l'oxydation on ajoute un volume et demi d'eau, on refroidit au-dessous de 15° et on dose le mercure à l'aide du sulfocyanure. L'excès d'acide ne gêne pas.

La méthode au sulfocyanure est très simple, rapide et exacte, mais on ne peut pas s'en servir en présence des ions halogènes. De ce fait, dans les sulfates iodomercuriques, solubles dans un grand volume (250 cm³) d'acide chlorhydrique 0,5 *N*, on dose le mercure par précipitation avec l'hydrogène sulfuré.

Dans les sulfates solubles dans l'acide chlorhydrique on détermine SO³ par précipitation avec le chlorure de baryum (3). Pour doser le soufre oxydé dans les sulfates thiomercuriques on doit les attaquer à l'ébullition (2 à 3 minutes) par un excès de soude 2 *N* (20 cm³ pour 0 g. 5 de substance). On sépare par filtration le sulfure et l'oxyde mercuriques formés et on dose le sulfate dans le filtrat.

On détermine le soufre total des sulfates thiomercuriques, par oxydation à l'aide d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide chlorhydrique, et précipitation par le chlorure de baryum (4).

Nous avons remarqué qu'il est possible de doser l'iode en présence du mercure par la méthode volumétrique de L. W. Winkler et I. M. Kolthoff (5). Le principe de la méthode est l'oxydation de l'iode par le chlore en iodate, qu'on dose ensuite iodométriquement.

On ajoute, à environ 0 g. 15 de sulfate iodomercurique, 25 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide phosphorique 4 *N* et environ 20 cm³ d'une solution fraîchement préparée de chlorure de chaux à 10 o/o. On agite constamment; après une demi-heure tout l'iodeure est dissous. On ajoute alors 7 cm³ de solution aqueuse de phénol à 10 o/o et après 5 à 10 minutes un excès d'iodure de potassium en solution normale. On titre ensuite l'iode libéré par une solution d'hyposulfite de sodium 0,1 *N*.

Méthode de Debye et Scherrer. — Il est fréquent que l'analyse chimique seule ne permette pas d'identifier un produit avec certitude. La méthode roentgenographique présente à ce point de vue de grands avantages.

Toute phase cristalline est caractérisée par un diagramme de rayons X, qui change d'une manière discontinue quand la phase se trouve modifiée; cette discontinuité est très nette et facilement observable.

Les diagrammes de rayons X de deux phases cristallines chimiquement très voisines peuvent être tout à fait différents (Comparez par exemple le diagramme du sulfate mercurique anhydre à celui du sulfate mercurique monohydraté (Pl. I, fig. 3 et 4).

Toutes les substances préparées au cours de ce travail ont donc été examinées par la méthode de diffraction des rayons X dite de Debye et Scherrer. L'interprétation des

diagrammes a été limitée au calcul des distances réticulaires, consignées, pour chaque substance, dans un tableau.

Nous avons travaillé exclusivement avec des sels de mercure; comme ce métal est très absorbant il est nécessaire d'introduire une correction pour tenir compte de l'épaisseur

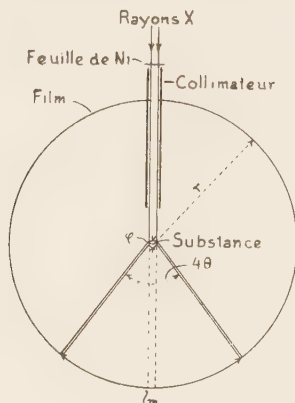


Fig. 1. — Schéma du dispositif pour l'obtention des diagrammes de Debye et Scherrer.

du bâtonnet ⁽¹⁾, lorsque l'on mesure les distances l entre deux raies symétriques du diagramme (voir fig. 1). On a (6) :

$$l_c = l_m - \frac{\varphi}{2} (1 \pm \cos 2\theta),$$

où l_m est la distance mesurée entre les milieux de deux lignes symétriques du diagramme,

l_c , la même distance corrigée,

φ , le diamètre du bâtonnet,

θ , l'angle de diffraction.

On trouve θ à l'aide de la formule :

$$\theta^\circ = 360 \frac{l}{8\pi r},$$

(¹) La substance finement pulvérisée est fixée avec une colle anhydre sur un fil de verre d'environ 0,5 mm. de diamètre : c'est ce qu'on appelle le « bâtonnet ».

où r est le rayon de la chambre ; à l'aide d'un diagramme de chlorure de sodium on a trouvé que dans notre cas $r = 26$ mm. 6. On a par conséquent :

$$\theta_0 = \frac{l_c}{2} ,$$



Fig. 2. — Appareil pour l'étude de l'action de la chaleur sur les corps.

ce qui simplifie beaucoup les calculs. Ayant trouvé θ on calcule la distance réticulaire d d'après la formule de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} .$$

On s'est servi exclusivement de la radiation K du cuivre,

filtrée à travers une feuille de nickel ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$). On trouve donc pour d :

$$d = \frac{0,769}{\sin \theta}.$$

Les chiffres, de 1 à 5, placés dans les tableaux à côté des

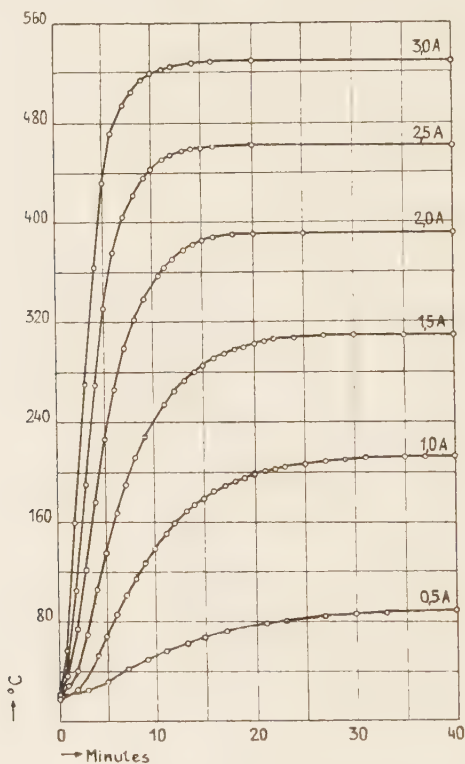


Fig. 3. — Courbes représentant la température de l'appareil de la figure 2, en fonction du temps et de l'intensité du courant.

valeurs de d indiquent les intensités *relatives* des raies de diffraction correspondantes. Les raies caractérisées par le chiffre 5 sont les plus intenses, tandis que celles dont l'intensité est 1 sont les moins intenses d'un même diagramme. Les intensités ont été appréciées visuellement, et non mesurées.

Appareil pour l'examen de l'action de la chaleur sur les sulfates mercuriques. — Pour examiner l'action de la chaleur sur les sulfates mercuriques, on s'est servi de l'appareil représenté sur la figure 2.

Cet appareil consiste en deux tubes, en verre pyrex, de diamètres différents, fermés d'un côté et placés l'un dans l'autre. Le tube intérieur porte un enroulement électrique, permettant de chauffer à environ 600° ; le tube extérieur sert d'isolant et il est fermé par une boule soufflée dans le tube

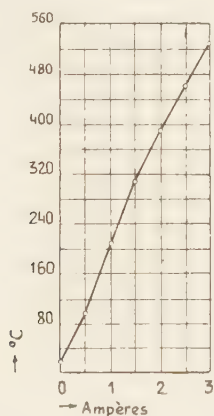


Fig. 4. — Température maximum de l'appareil de la figure 2 en fonction de l'intensité du courant.

intérieur. Au milieu du tube intérieur on place un thermomètre à mercure rempli d'azote.

Un rhéostat, mis en série dans le circuit électrique, permet de régler la température à volonté. La couche d'air entre le tube intérieur et le tube extérieur sert de calorifuge. La température de l'appareil monte d'une façon très régulière, comme l'indiquent les courbes de la figure 3. Ces courbes représentent la température de l'appareil en fonction du temps, pour une intensité donnée du courant. On voit que la

température monte d'abord très vite, puis plus lentement, pour atteindre enfin une température maximum constante. La courbe représentée sur la figure 4 donne la température maxima de l'appareil en fonction de l'intensité du courant.

A côté du thermomètre est placé un tube de verre, au fond duquel on met la substance dont on veut étudier les propriétés. En élevant la température progressivement on peut suivre à l'œil toutes les transformations de la substance. La température du tube contenant la substance s'échelonne de la température indiquée par le thermomètre, jusqu'à celle du laboratoire. Les gaz formés par la décomposition sortent du tube, tandis que les produits condensables se déposent sur ses parties plus froides. Les produits non volatils à la température donnée restent au fond du tube.

CHAPITRE II

SULFATES MERCURIQUES

Il est connu depuis fort longtemps que le sulfate mercurique SO^4Hg subit au sein de l'eau une hydrolyse : la solution devient acide et laisse déposer une poudre jaune connue sous le nom de « turbith minéral » et à laquelle on attribue généralement la formule $\text{SO}^3.3\text{HgO}$.

De très nombreux travaux ont été consacrés aux sulfates basiques de mercure. Parmi ceux-ci, on doit citer une étude de M. Le Chatelier (7) sur la solubilité à 14°, 50° et 100° du turbith minéral en fonction de la concentration en acide sulfurique. Les résultats trouvés par cet auteur ont été confirmés par Hoitsema (8) à qui l'on est redevable d'un travail très important sur la question.

Hoitsema, en 1895, a établi les isothermes 25° et 50° du système $\text{SO}^3\text{-HgO-H}^2\text{O}$, en faisant varier la concentration de l'acide sulfurique dans de très larges limites.

Les phases solides qu'il a mises en évidence à 25° sont les suivantes :



Ces résultats ont été contestés depuis par Cox (9) qui affirme qu'à 25°, il n'existe que trois phases :



D'après ce dernier auteur, les sels $\text{SO}^4\text{Hg.H}^2\text{O}$ et $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$ n'existeraient pas à cette température.

D'autre part, d'anciens travaux, sont en désaccord avec les résultats de Hoitsema.

C'est ainsi que Rây (10) discute la formule même du turbith minéral, auquel il assigne une demi-molécule d'eau et dont il distingue deux formes, d'après les différences de couleur. D'après le même auteur, le sel anhydre $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}$ ne pourrait être obtenu que par une ébullition prolongée de l'eau-mère ayant donné naissance à l'hyponitrite de mercure ou au turbith minéral semi-hydraté.

Athanasesco (11) a décrit le sulfate basique $\text{SO}^3 \cdot 4\text{HgO}$ parfaitement cristallisé et de couleur orangé vif, qu'il a obtenu par chauffage en tube scellé à 250° d'une solution de nitrate mercurique et de sulfate de sodium dans l'acide nitrique dilué.

Signalons enfin que Hopkins (12), en 1830, a mentionné l'existence du sulfate basique $4\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}$ qu'il aurait préparé en faisant réagir l'acide nitrique concentré sur le turbith minéral (1).

Turbith minéral $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}$. — Pour établir la formule qu'il convient d'attribuer au turbith minéral, nous avons d'abord essayé de préparer le turbith minéral semi-hydraté d'après les indications données par Rây.

D'après cet auteur, on peut opérer suivant deux méthodes :

1° On précipite une solution faiblement acide de nitrate mercurique par une solution d'un sulfate alcalin.

2° On précipite l'hyponitrite mercurique dans une solution faiblement acide de nitrate mercurique et on filtre. Le turbith minéral semi-hydraté cristallise alors après dilution de ce filtrat.

Il n'est pas difficile d'expliquer pourquoi le turbith miné-

(1) Les traités de chimie (Gmelin Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, Heidelberg, 1912, t. V (2), p. 601 ; J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, t. IV, p. 973, 1923) citent encore le sulfate basique $2\text{HgO} \cdot \text{SO}^3$, préparé par Mailhe (Ann. Chim. Phys., 27, p. 394, 1902). Il s'agit là certainement d'une erreur d'impression dans le travail original puisque l'auteur appelle ce sel « turbith minéral », qui devrait en effet se former dans les conditions où il a opéré.

ral précipite dans ces conditions. Le réactif qui sert à la précipitation de l'hyponitrite mercurique (13) contient, outre l'hyponitrite de potassium, du sulfate de potassium et du sulfate ferrique qui réagissent avec le nitrate mercurique en formant du turbith minéral. On sait d'autre part que la solubilité du turbith minéral augmente avec la concentration de l'acide. En diluant le filtrat, après la précipitation de l'hyponitrite mercurique, le turbith minéral peut précipiter à son tour.

Nous n'avons utilisé, pour la préparation du turbith minéral, que la première méthode, et cela pour les raisons suivantes : il suffit d'une petite quantité de réactif par rapport à la quantité de nitrate mercurique contenu dans la solution ; en outre, l'hyponitrite mercurique est très peu soluble dans l'acide nitrique dilué ; on peut admettre de ce fait que la composition particulière du réactif ajouté à la solution de nitrate mercurique n'a pas d'influence sur la composition du turbith minéral précipité ultérieurement.

Or, Rây ne précise pas suffisamment les conditions où il opère. Pour augmenter la probabilité de reproduire les conditions réalisées par Rây, nous avons fait varier la température et la concentration des solutions employées.

1° 50 g. d'oxyde mercurique sont dissous dans 70 cm³ d'acide nitrique 10 *N* ; l'excès d'acide est évaporé jusqu'à commencement de cristallisation. On ajoute ensuite 2 cm³ 5 d'acide nitrique 10 *N* (pour dissoudre les sels basiques formés) et 800 cm³ d'eau ; on chauffe jusqu'à l'ébullition et on filtre les sels basiques précipités ; le filtrat est chauffé de nouveau à 80° et additionné de 200 cm³ de solution de sulfate de sodium 0,5 *N*. Le précipité formé est filtré, lavé et séché à 100° (produit 1). On a le droit de sécher le précipité à cette température sans crainte de le déshydrater, puisque Rây affirme que le turbith minéral semi-hydraté ne perd de l'eau qu'aux températures plus élevées ;

2° La solution de 65 g. d'oxyde mercurique dans 60 cm³

d'acide nitrique est additionnée de 900 cm³ d'eau et filtrée. Le filtrat est divisé en trois parties.

Une partie du filtrat est chauffée à 25° et additionnée de 640 cm³ d'eau et 200 cm³ de solution de sulfate de potassium 0,5 N préalablement chauffée à la même température.

Le précipité avec l'eau-mère est abandonné pendant une heure à la température de 25° et filtré. Les cristaux sont lavés à l'eau et séchés à l'air (produit 2).

Avec les deux autres parties du filtrat on fait exactement les mêmes opérations, mais aux températures de 50° et 100° (produits 3 et 4).

Les analyses des produits obtenus par ces procédés sont consignées dans le tableau I.

Dans la colonne VI, nous avons porté les pertes de poids subies par le sel après un chauffage de 24 heures à 140°, calculées en molécules d'eau.

Dans tous les cas, ces pertes sont nettement inférieures à celles qui correspondraient à l'élimination d'une demi-molécule d'eau. D'autre part à 140° le sel est en partie décomposé, et les pertes de poids sont dues, en partie tout au moins, à la sublimation d'une petite quantité d'oxyde de mercure, décelable sur les parois du four.

Les diagrammes de rayons X de ces quatre produits sont identiques et correspondent au diagramme indiqué dans le tableau II et représenté sur la planche I, figure 1.

D'après les résultats consignés dans le tableau I, on devrait conclure que les produits analysés sont du turbith minéral anhydre. Mais comme il s'agit de déterminer des différences de l'ordre de 1 o/o dans la composition analytique, les résultats de l'analyse chimique sont plus ou moins incertains. Il est donc préférable de contrôler ces résultats par une méthode indépendante de la première. Nous avons fait des expériences basées sur les considérations suivantes.

Si le turbith minéral semi-hydraté existe, il est fort probable qu'il doit avoir un domaine d'existence déterminé dans

TABLEAU I

*Analyses du turbith minéral
pour différentes préparations.*

Nos des produits	Formule présumée : $\text{SO}^3.3 \text{ HgO}$ Nombre de molécules		Formule présumée : $\text{SO}^3.3 \text{ HgO}.1/2 \text{ H}^2\text{O}$ Nombre de molécules		
	SO^3	HgO	SO^3	HgO	H^2O
1		2,99		3,03	0,26
		2,99		3,03	
		2,99		3,03	
2		2,99		3,04	0,14
		3,00		3,04	
		3,00		3,04	
3		3,00		3,03	0,11
		3,00		3,03	
		3,00		3,04	
4	1,03	2,98	1,02	3,02	0,04
	1,02	3,00	1,01	3,04	

TABLEAU II

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate mercurique $\text{SO}^3.3 \text{ HgO}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,66	1	1,88	4	1,27	3	0,948	2
4,99	1	1,84	1	1,24	1	0,937	1
4,34	1	1,78	1	1,22	1	0,929	1
3,70	2	1,74	1	1,18	3	0,919	1
3,22	4	1,71	3	1,15	1	0,908	2
2,85	5	1,63	3	1,12	3	0,896	1
2,51	4	1,60	1	1,10	3	0,888	2
2,32	1	1,57	1	1,09	1	0,860	3
2,23	1	1,52	4	1,07	2	0,852	2
2,18	1	1,47	2	1,05	1	0,838	3
2,08	1	1,44	2	1,03	4	0,826	2
2,04	1	1,42	1	0,999	2	0,816	3
2,00	1	1,36	2	0,980	4	0,803	1
1,94	2	1,32	2	0,960	3	0,795	3

le système $\text{SO}^3\text{-HgO-H}^2\text{O}$. Les conditions expérimentales qui favorisent sa formation sont, selon toute probabilité, les suivantes : faible concentration en acide sulfurique et basse température. Le turbith minéral anhydre devrait, au contraire, être stable aux fortes concentrations d'acide sulfurique et aux températures élevées.

Si ces suppositions sont justes, il suffit de préparer aux différentes températures le turbith minéral dans tout son domaine d'existence, depuis les concentrations les plus faibles en acide sulfurique jusqu'aux concentrations les plus fortes ; il faut ensuite comparer les diagrammes de rayons X des phases solides obtenues. S'ils sont identiques, on a affaire à une seule phase, qui est très probablement, le turbith minéral anhydre.

Le turbith minéral a donc été préparé par l'hydrolyse du sulfate mercurique à 25^0 et 100^0 environ ; on a varié dans de larges limites les quantités d'eau employées. Pour 3 molécules de sulfate mercurique on a employé pour l'hydrolyse 75, 2000, 4000, 6000, 12000, 60000 et 222000 molécules d'eau.

L'hydrolyse à 25^0 était effectuée dans des flacons agités pendant 4 heures dans un thermostat à eau. Les expériences dites « à 100^0 » étaient faites dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; la solution était chauffée à l'ébullition pendant 3 heures avec la phase solide et par suite la température de 100^0 n'était qu'approximative.

La couleur des substances obtenues par hydrolyse varie légèrement avec les conditions de préparation. Elle est d'autant plus foncée que l'eau-mère contient plus d'acide sulfurique et qu'on opère à des températures plus élevées. Ce sont précisément les conditions qui favorisent l'augmentation de la grosseur des grains cristallins. Il est d'autre part connu, d'une manière générale, que la couleur d'une substance varie avec la grosseur de ses grains : elle est d'autant plus foncée que les grains sont plus grands.

Les diagrammes de rayons X de tous ces produits obtenus

nus par hydrolyse sont identiques et correspondent au diagramme décrit dans le tableau II et représenté sur la planche I, figure I.

Il s'agit maintenant de prouver avec certitude que ce diagramme est celui du turbith minéral anhydre.

A ce propos nous avons essayé de faire réagir le sulfate mercurique sur l'oxyde mercurique, à l'état solide, en l'absence d'eau.

Le sulfate mercurique a été mélangé avec l'oxyde mercurique suivant la proportion $\text{SO}^4\text{Hg} : \text{HgO} = 1 : 2$. Ce mélange fut broyé pendant une heure dans un mortier en agate. Le diagramme de rayons X du mélange après le broyage était identique à celui du tableau II. Le sulfate mercurique et l'oxyde mercurique sont donc capables de réagir ensemble à l'état solide, pour former du turbith minéral, sans aucun doute anhydre.

Des expériences décrites ci-dessus on déduit les conclusions suivantes : le turbith minéral est un sel anhydre de formule $\text{SO}^3.3\text{HgO}$; les variations de couleur qu'il présente suivant le mode de préparation sont dues à des différences de grosseur des grains cristallins; le turbith minéral peut se former par réaction à l'état solide du sulfate mercurique sur l'oxyde mercurique.

Sulfate basique $\text{SO}^3.4\text{HgO}$. — Athanasesco, parlant de la préparation de cette combinaison, n'en précise pas suffisamment les conditions. Il dit : « J'ai chauffé vers 250^0 un mélange de sulfate de sodium pur, employé en excès, avec le nitrate du métal dissous dans l'eau acidulée par l'acide nitrique ».

Il nous a donc fallu varier les conditions de l'expérience comme nous l'avons fait dans le cas du turbith minéral semi-hydraté.

Nous avons chauffé différents mélanges de nitrate mercurique, de sulfate de sodium et d'acide nitrique pendant

7 heures en tube scellé à 250° . La composition de ces mélanges figure dans le tableau III.

Les solutions 1 et 2, indiquées dans le tableau III, ont déposé des cristaux orangés, d'environ 1 mm. de longueur.

L'analyse chimique (tableau IV) et les diagrammes de rayons X des cristaux obtenus correspondent au turbith minéral.

TABLEAU III

Composition des mélanges chauffés en tube scellé à 250° .

N ^{os} des expé- riences	(NO ³) ² Hg en g ⁽¹⁾	NO ³ H 11 N cm ³	SO ³ Na ² 0,8 M cm ³	H ² O cm ³	Après le chauffage à 250°
1	10	5	20	40	Cristaux orangés
2	10	5	20	30	»
3	10	10	30	20	Pas de dépôt
4	10	20	50	—	»
(1) Nitrate mercurique pur Poulenc.					

TABLEAU IV

Analyse des produits préparés en tube scellé.

Formule présumée : SO ³ .3 HgO		Formule présumée : SO ³ .4 HgO	
SO ³	HgO	SO ³	HgO
1,00 0,94	3,01 3,03	1,30 1,22	3,90 3,93

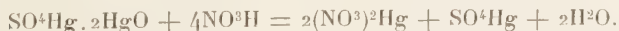
Depuis les travaux de Le Chatelier et de Hoitsema on sait que la solubilité du turbith minéral dans l'eau diminue quand la température augmente. A 250° , dans les conditions

où nous avons opéré, il ne se forme donc pas un sulfate basique tétramercurique insoluble, mais à cette température, la solution devient sursaturée par rapport au turbith minéral et celui-ci cristallise. Les cristaux formés à cette température sont relativement très gros et c'est grâce à ce fait qu'ils ne se dissolvent pas complètement pendant le refroidissement dans l'eau-mère. Pour les solutions 3 et 4 qui contiennent plus d'acide nitrique pour la même quantité de nitrate mercurique, la saturation correspondant à la température de 250° n'est pas atteinte; de ce fait, après le refroidissement, ces solutions ne contiennent pas de phase solide.

Sulfate basique $4\text{SO}^3.3\text{HgO}$. — Nous avons versé à la température du laboratoire, 10 cm^3 d'acide nitrique 11 N sur 8,5, 9,5 et 10 g. de turbith minéral. Une partie de ce sel se dissout et le reste se transforme rapidement en une substance blanche. La réaction est assez violente et accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

L'analyse d'une des substances obtenues donne pour 1 molécule d'anhydride sulfurique SO^3 , 1,00 molécule d'oxyde mercurique HgO . D'autre part, les diagrammes de rayons X de ces produits sont identiques à celui du sulfate mercurique SO^4Hg (tableau VII, pl. 1, fig. 4). Il n'est donc pas douteux que le sel $4\text{SO}^3.3\text{HgO}$, qui se formerait, d'après Hopkins, dans les conditions où nous avons opéré, n'est autre que le sulfate mercurique SO^4Hg .

On se trouve évidemment en présence du phénomène suivant : l'acide nitrique réagit sur le turbith minéral suivant l'équation :



Dans ces conditions, le sulfate mercurique est moins soluble que le nitrate mercurique; la concentration de saturation du sulfate mercurique une fois atteinte, ce sel reste comme phase solide au fond du vase à réaction.

TABLEAU V

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate mercurique $2\text{SO}_3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
4,58	4	1,91	1	1,32	2	0,960	2
4,16	3	1,83	3	1,29	3	0,948	1
3,81	5	1,78	2	1,26	2	0,924	1
3,42	5	1,73	2	1,21	2	0,913	2
3,14	2	1,67	2	1,18	3	0,895	3
3,00	1	1,63	4	1,16	1	0,889	1
2,79	2	1,58	2	1,13	2	0,875	1
2,63	5	1,53	1	1,10	1	0,868	3
2,38	1	1,51	1	1,08	1	0,860	1
2,25	1	1,45	3	1,05	4	0,847	2
2,16	1	1,41	2	1,02	1	0,840	2
2,11	1	1,38	2	0,999	3	0,831	3
2,05	2	1,35	3	0,980	1	0,818	2
						0,812	1

TABLEAU VI

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate mercurique $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,78	1	1,96	3	1,30	3	0,949	1
4,50	5	1,85	2	1,27	2	0,935	1
3,90	2	1,80	3	1,23	2	0,922	1
3,59	3	1,70	1	1,22	2	0,905	1
3,18	4	1,66	1	1,17	4	0,899	2
2,82	1	1,63	2	1,14	2	0,886	1
2,68	1	1,60	2	1,11	2	0,877	3
2,61	4	1,58	1	1,10	1	0,872	1
2,46	2	1,54	1	1,08	3	0,858	2
2,38	1	1,51	2	1,07	1	0,845	2
2,30	1	1,47	2	1,05	2	0,831	3
2,23	1	1,42	2	1,03	3	0,820	2
2,16	4	1,39	2	0,990	1	0,805	3
2,08	1	1,35	2	0,979	1	0,798	2
2,01	3	1,32	1	0,960	3		

TABLEAU VII

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate mercurique SO^4Hg .*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
4,30	1	1,66	4	1,13	1	0,883	1
3,90	5	1,62	1	1,11	5	0,872	2
3,64	1	1,57	1	1,10	3	0,860	3
3,42	5	1,53	3	1,08	1	0,856	3
3,26	5	1,51	1	1,06	3	0,845	2
3,18	1	1,48	5	1,04	3	0,840	2
3,04	4	1,44	1	1,04	2	0,828	3
2,43	2	1,39	3	1,02	1	0,821	2
2,34	5	1,36	2	1,01	1	0,817	2
2,23	3	1,33	2	0,994	4	0,815	2
2,15	2	1,30	3	0,974	1	0,810	1
2,05	4	1,27	2	0,963	3	0,798	4
2,00	4	1,25	4	0,946	1	0,796	4
1,94	4	1,23	4	0,920	4	0,790	3
1,85	3	1,21	1	0,905	3		
1,81	4	1,18	2	0,901	2		
1,70	1	1,15	2	0,889	2		

TABLEAU VIII

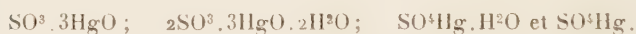
*Analyse des sulfates mercuriques
 $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Hg.H}^2\text{O}$ et SO^4Hg .*

Formules	Nombre de molécules		
	SO^3	HgO	H^2O
$2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$	2,04	3,00	2,02
	2,06	3,00	2,00
		3,00	
$\text{SO}^4\text{Hg.H}^2\text{O}$	1,00	1,00	1,00
	1,00	1,00	1,00
		1,00	
SO^4Hg	1,01	1,00	—
	1,01	1,00	—

Sulfates mercuriques $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^3\text{Hg}. \text{H}^2\text{O}$ et SO^4Hg . — Nous avons pu préparer, d'après les indications données par Hoitsema, les trois sulfates mercuriques suivants : $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^3\text{Hg}. \text{H}^2\text{O}$ et SO^4Hg ; les deux premiers de ces sels n'ont pas été signalés par Cox comme existant à 25° .

Tous ces sels ont des diagrammes de rayons X qui leur sont propres (tableaux V, VI et VII, pl. 1, fig. 2, 3 et 4); l'analyse chimique confirme leur composition (tableau VIII).

D'après ce qui vient d'être exposé, on voit que jusqu'à présent l'existence de quatre sulfates mercuriques seulement a pu être prouvée :



Propriétés chimiques des sulfates mercuriques. — Les sulfates mercuriques exposés à l'action de la chaleur se comportent de la manière suivante :

Vers 140° la couleur du turbith minéral devient plus foncée, pour devenir brune vers 550° . Après le refroidissement, la couleur primitive du turbith minéral revient.

Le sulfate $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$ se déshydrate vers 120° , en se colorant en jaune. Pendant l'élévation de la température jusqu'à 550° , la couleur du produit déshydraté devient de plus en plus brune. Après le refroidissement, la masse reprend la couleur jaune. Le diagramme de poudre de cette masse indique qu'elle est composée de sulfate mercurique et de turbith minéral. La déshydratation du sulfate basique $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$ est donc suivie d'une décomposition suivant l'équation :



Le sulfate $\text{SO}^3\text{Hg}. \text{H}^2\text{O}$ se déshydrate vers 115° ; le sulfate déshydraté ne change plus jusqu'à 550° .

Le sulfate mercurique SO^4Hg chauffé en tube scellé fond à 850^0 .

Des essais faits en tube ouvert montrent que tous ces sulfates se décomposent à leur point de fusion en dégageant de l'anhydride sulfureux.

En examinant les réactions des différents réactifs sur les sulfates mercuriques on observe les phénomènes suivants :

L'eau en excès hydrolyse instantanément tous les sulfates mercuriques, dès la température ordinaire, sauf le turbith minéral, qui prend précisément naissance pendant cette hydrolyse :



Une solution de soude 2 *N* décompose, même à froid, tous les sulfates mercuriques en oxyde mercurique et en sulfate de sodium :



Les acides minéraux 2 *N* (ClH , NO^3H et SO^4H^2) dissolvent ces sulfates en quantités notables. Les acides minéraux concentrés se comportent de la même manière, à l'exception de l'acide sulfurique. Dans cet acide les sulfates mercuriques sont très peu solubles, mais il se transforment, après quelques heures, en sulfate mercurique SO^4Hg :



CHAPITRE III

SULFATES MERCURO-MERCURIQUES

Dans un mémoire déjà ancien, T. Brooks (14) a décrit le sulfate mercuro-mercurique $\text{SO}^3 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$, qui, d'après cet auteur, s'obtiendrait en faisant réagir une solution tiède de sulfate de sodium sur le nitrate mercuro-mercurique correspondant $\text{N}^2\text{O}^5 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$.

D'autre part Ch. Baskerville et F. W. Miller (15) ont signalé l'existence du sulfate mercuro-mercurique $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{SO}^4\text{Hg}^2$, qu'ils préparaient en dissolvant à 150° le mercure dans l'acide sulfurique concentré.

Sulfate mercuro-mercurique $\text{SO}^3 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$. — On fait bouillir un mélange de 10 g. de mercure et de 15 g. d'acide nitrique ($d = 1,2$) jusqu'à la cristallisation d'un sel jaune qui, d'après Brooks, aurait la formule $\text{N}^2\text{O}^5 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$.

3 g. de ce nitrate jaune sont additionnés de 10 cm³ d'une solution saturée à froid de sulfate de sodium. Le sel jaune se transforme très vite en une masse blanche cristalline. On la filtre et on la sèche sur une plaque poreuse. Le diagramme de rayons X de cette poudre correspond à celui du sulfate mercurieux (tableau IX, pl. I, fig. 5). Pourtant les cristaux contiennent également, comme l'indique l'analyse qualitative, du mercure à l'état mercurique, mais en quantité trop petite pour que la méthode de Debye et Scherrer puisse le détecter.

Nous n'avons donc pu retrouver dans ces conditions la combinaison $\text{SO}^3 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$ signalée par Brooks.

TABLEAU IX

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate mercureux SO^4Hg^2 .*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
4,30	2	1,83	4	1,24	2	0,959	2
3,96	2	1,80	1	1,21	1	0,934	1
3,59	1	1,74	1	1,18	3	0,914	2
3,37	1	1,70	1	1,16	1	0,891	2
2,91	5	1,65	1	1,14	1	0,885	2
2,63	1	1,62	1	1,12	2	0,872	2
2,44	4	1,58	2	1,08	2	0,862	1
2,38	1	1,47	3	1,06	1	0,854	1
2,13	4	1,41	1	1,05	1	0,843	2
2,08	1	1,38	3	1,04	2	0,824	1
2,02	4	1,34	3	1,01	2	0,811	2
1,95	3	1,31	1	0,994	1	0,807	1
1,89	3	1,28	1	0,980	1		

Sulfate mercuro-mercurique $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{SO}^4\text{Hg}^2$. — A trois reprises nous avons essayé de refaire les expériences de Baskerville et Miller.

On place dans un four électrique un petit ballon contenant 10 g. de mercure et respectivement 50, 75 et 100 g. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,833$) ; on chauffe le tout 2 heures à 150° . Ce temps est trop court pour que le mercure soit entièrement transformé. On le sépare des cristaux par décantation, on filtre et on lave les cristaux à l'alcool.

Dans les trois cas les diagrammes de poudres des substances obtenues sont ceux du sulfate mercureux. Pourtant l'analyse chimique qualitative indique que ces produits contiennent également du sulfate mercurique en petite quantité, que la sensibilité peu élevée de la méthode des poudres ne permet pas de déceler.

On ne saurait donc retenir l'existence de la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{SO}^4\text{Hg}^2$ qui devrait se former dans les conditions où nous avons opéré.

CHAPITRE IV

SULFATES THIOMERCURIQUES

Les sulfates thiomercuriques, c'est-à-dire les sels doubles formés par les sulfates mercuriques et le sulfure mercurique, prennent naissance lors des réactions suivantes :

1^o Action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de sulfate mercurique [H. Rose (16), J. Jacobson (17)].

2^o Action du sulfure de carbone sur une solution de sulfate mercurique [K. Estrup (18), Denigès (19)].

3^o Action d'une solution de sulfate mercurique sur le sulfure mercurique.

4^o Action, à l'état solide, des sulfates mercuriques sur le sulfure mercurique.

5^o Oxydation partielle du sulfure mercurique en milieu sulfurique.

6^o Décomposition d'un sel thiomercurique, autre que le sulfate, par l'acide sulfurique [R. Palm (20), C. Barfoed (21)].

Nous nous sommes proposé d'étudier de plus près les sulfates thiomercuriques obtenus par le premier de ces procédés et de comparer parfois ces sulfates à ceux qu'on obtient par les autres procédés.

ETUDE DU SYSTÈME $\text{SO}^3\text{-SH}^2\text{-HgO-H}^2\text{O}$.

La méthode adoptée pour l'étude du système $\text{SO}^3\text{-SH}^2\text{-HgO-H}^2\text{O}$ est la suivante :

On met dans l'appareil représenté sur la figure 5 une quantité mesurée d'une solution de sulfate mercurique ; on place l'appareil dans un thermostat et, après égalisation

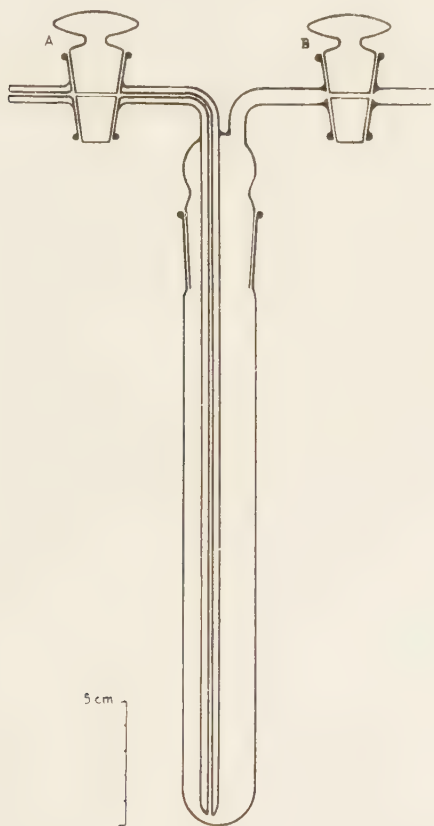


Fig. 5. — Appareil pour la préparation des sulfates thiomercuriques.

de la température, on ferme le robinet A et on fait, pendant quelques secondes, le vide en B. On ferme alors le robinet B et on introduit par A, à l'aide d'une burette d'Hempel, une quantité déterminée d'hydrogène sulfuré, correspondant à la

cinquième partie de l'hydrogène sulfuré nécessaire à la précipitation du mercure sous forme de sulfure mercurique.

Après avoir introduit l'hydrogène sulfuré dans l'appareil, on observe généralement la formation d'un précipité de couleur plus ou moins foncée. Après un certain temps, qui varie entre 5 minutes et 5 heures et dépend de la température et de la concentration en acide sulfurique, le précipité devient complètement blanc. On le filtre alors sur un filtre en verre d'Iéna, on le sèche à l'air sur plaques poreuses, et l'on cherche à déterminer la phase par les diagrammes de rayons X.

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le tableau X. Les diagrammes de rayons X des phases indiquées dans ce tableau, sont consignées dans les tableaux XI

TABLEAU X

Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de sulfate mercurique de différentes acidités.

(Hg total : SH² = 1 : 0,2).

Concentrations des solutions, en mol. o/o			Diagrammes obtenus à la température			
SO ³	HgO	H ² O	0°	25°	50°	100°
1	0,1	98,9	XI ⁽¹⁾	XI	XI	XVI*
2	0,1	97,9	XI	XI*	XI	XI
3	0,5	96,5	XII	XIV	XIV	XVII*
4	0,5	95,5	XII	XIV*	XIV	XIV
5	0,5	94,5	XII*	XIV	XIV	XIV
6	0,5	93,5	XII	XIV	XIV	XV
7	0,5	92,5	XII	XV	XIV	XV*
8	0,5	91,5	XII	XIV	XIV	XV
9	0,1	90,9	XIII*	XIV	XIV	XIV
10	0,1	89,9	XIV	XIV	XIV	XIV
11	0,1	88,9	XIV	XIV	XIV	XIV

⁽¹⁾ Les chiffres romains indiquent les numéros des tableaux où sont consignés les diagrammes de rayons X.

TABLEAU XI

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{SHg}$.*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
4,83	2	2,30	1	1,60	1	1,11	1
4,09	2	2,20	1	1,46	2	1,06	1
3,04	3	2,02	3	1,43	1	1,01	1
2,85	5	1,76	4	1,37	1		
2,68	1	1,69	1	1,32	2		
2,43	1	1,65	1	1,13	3		

TABLEAU XII

*Intervalles entre les plans réticulaires
de la phase XII.*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
5,53	4	2,28	1
4,58	3	2,16	1
3,75	2	1,78	5
3,04	3	1,67	2
2,74	5	1,51	2
2,45	1	1,15	2

TABLEAU XIII

*Intervalles entre les plans réticulaires
de la phase XIII.*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.
3,11	3
2,76	5
2,38	4
2,10	2
1,83	1
1,61	1
1,44	1

à XVII et reproduits sur la planche II (fig. 1 à 7). On remarque qu'on a trouvé sept phases différentes dans le domaine exploré. D'autre part on constate des anomalies dans l'apparition de la phase XV. A 25° et à 100° elle apparaît dans le domaine de la phase XIV. Cette anomalie peut être due à des équilibres métastables.

TABLEAU XIV

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{SHg } \alpha$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,20	1	2,18	2	1,44	2	1,01	3
4,66	3	2,13	2	1,38	3	0,994	1
3,75	3	2,04	1	1,35	1	0,982	2
3,37	4	1,97	4	1,28	2	0,954	1
3,30	4	1,91	1	1,27	2	0,941	1
3,10	4	1,83	1	1,24	1	0,926	1
3,00	1	1,80	3	1,23	2	0,896	2
2,88	1	1,73	1	1,19	4	0,867	2
2,77	4	1,67	5	1,16	3	0,837	2
2,61	3	1,56	2	1,11	4	0,820	2
2,34	1	1,51	2	1,06	2		
2,25	2	1,48	1	1,04	1		

TABLEAU XV

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{SHg } \beta$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
3,70	3	2,16	1	1,60	1	1,13	1
3,46	2	2,05	2	1,56	2	1,12	1
3,26	3	1,98	1	1,46	1	1,10	2
3,00	5	1,94	1	1,36	2	1,05	2
2,54	2	1,88	1	1,25	3	1,03	1
2,45	1	1,76	4	1,21	2		
2,35	1	1,68	1	1,17	2		
2,27	1	1,63	3	1,15	1		

La question qui se pose maintenant est d'établir les formules chimiques des corps correspondant aux diagrammes décrits. Les phases obtenues sont généralement des poudres blanches très fines; celles qui prennent naissance à 0° se présentent comme des masses gélatineuses. Dans ces conditions, il est évident qu'un simple séchage sur plaque poreuse ne permet pas d'obtenir un produit suffisamment pur, pour permettre l'établissement de la formule à l'aide de l'analyse chimique. Un lavage préalable de ces substances s'impose.

TABLEAU XVI

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.3\text{SHg}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
3,46	5	2,15	1	1,65	1	1,33	1
2,93	3	2,07	3	1,57	3	1,30	2
2,77	4	1,97	2	1,51	2	1,24	1
2,51	2	1,74	1	1,46	2	1,16	2
2,28	2	1,70	4	1,39	2	1,12	3

TABLEAU XVII

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{SHg}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,30	1	2,51	2	1,66	4	1,17	2
4,58	1	2,25	3	1,63	1	1,12	2
3,81	1	2,10	1	1,60	5	1,08	2
3,46	4	1,98	2	1,46	3	1,05	1
3,11	3	1,90	1	1,40	2	1,01	2
3,04	3	1,83	3	1,36	1		
2,82	5	1,76	1	1,27	2		
2,63	2	1,72	3	1,23	1		

L'eau dissolvant les impuretés, nous avons recherché si elle attaque les sulfates thiomercuriques.

Dans ce but nous avons mis quelques centigrammes du produit à examiner en contact avec environ 30 cm³ d'eau. Dans une première série d'expériences, l'eau a réagi pendant 48 heures à la température ordinaire et, dans une autre série, 2 heures à 100°.

L'eau attaque uniquement les phases XII et XVI; la phase XII jaunit et la phase XVI noircit. A 100° la décomposition de ces deux phases est plus intense et on constate sur le diagramme de rayons X du produit d'hydrolyse de la phase XII des raies provenant du sulfure mercurique. La couleur et les diagrammes de rayons X des autres phases soumises à l'action de l'eau ne changent pas.

Ces expériences indiquent qu'il est nécessaire de trouver un autre liquide de lavage pour les phases XII et XVI.

L'alcool ne conviendrait pas dans ce but. En effet, comme l'indique le tableau XVIII il précipite le mercure, dans certaines conditions, soit sous forme de turbith minéral, soit sous forme de sulfate mercuroux.

TABLEAU XVIII

Précipitation des solutions de sulfate mercurique par l'alcool éthylique à 96 o/o. t° = 18° environ.

Concentration des solutions en mol. o/o			Volumes d'alcool pour 1 volume de solution	Observations
SO ³	Hg	H ² O		
1	0,1	98,9	1	} Précipitation immédiate de SO ³ .3 HgO
3	0,5	96,5	1	
5	0,5	94,5	2	
7	0,5	92,5	2	
9	0,1	90,9	3	} Après 48 h. dépôt de crist. de SO ⁴ Hg ²

Dans ce cas on ne peut donc utiliser directement l'alcool pour le lavage, mais on peut éviter la précipitation du turbith minéral en lavant les produits d'abord avec de l'acide sulfurique d'une concentration correspondant à celle de la solution où la phase a pris naissance, puis avec de l'alcool. L'acide sulfurique élimine le sulfate mercurique en solution et l'alcool déplace l'acide sulfurique.

On a préparé sur une plus grande échelle toutes les phases. Les conditions de température et de concentration de ces préparations sont indiquées dans le tableau X par un astérisque.

Les produits obtenus sont lavés à l'eau ou à l'alcool ainsi qu'il a été expliqué plus haut, puis séchés à l'air sur des plaques poreuses ; on détermine ensuite leur teneur en eau par chauffage à l'étuve à 140°. Cette teneur varie entre 3 o/o et 0,2 o/o environ, suivant la consistance du produit. Les rentgenogrammes des substances ainsi séchées ne diffèrent point de ceux des produits séchés à l'air, ce qui est une preuve que ces phases ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

TABLEAU XIX

Analyse des sulfates thiomercuriques.

Désignation des phases	Formules	Nombre de molécules		
		SO ³	HgO	SHg
XI	SO ⁴ Hg.2 SHg	1,04	1,00	2,00
		1,03	1,00	2,01
XIV	SO ⁴ Hg. SHg α	1,02	1,00	1,00
		1,03	1,00	1,00
XV	SO ⁴ Hg.SHg β	1,04	1,00	1,00
		1,04	1,00	1,00
XVI	2 SO ³ .3 HgO.3 SHg	2,08	2,99	2,99
		2,08	3,00	3,00
XVII	2 SO ³ .3 HgO 2 SHg	2,04	3,02	2,01
		2,04	3,02	2,02

Les résultats d'analyse sont consignés dans le tableau XIX. Les analyses des phases XII et XIII n'y figurent pas, les résultats pour les différentes préparations étant si discordants qu'ils ne permettent pas l'établissement d'une formule chimique certaine. En effet, ces produits formés à 0°, sont, comme nous l'avons dit, de consistance gélatineuse, ce qui nous a empêché jusqu'à présent de les obtenir dans un état de pureté satisfaisant. Les diagrammes de rayons X indiqués dans les tableaux XII et XIII (Planches II, fig. 2 et 3) proviennent de produits lavés à l'alcool; le simple séchage sur plaques poreuses, sans lavage préalable, fournit des produits qui sont, même roentgenographiquement, impurs.

Le produit préparé d'après R. Palm (20) par décomposition d'un acétate thiomercurique par l'acide sulfurique dilué, donne le même roentgénogramme que la phase XII; la consistance très gélatineuse de cette substance ne permet pas non plus d'en déterminer la formule exacte.

Les phases XIV et XV semblent être des variétés cristallines différentes du même corps chimique $\text{SO}^4\text{Hg.SHg}$. Les roentgenogrammes ne changent pas quand ces corps sont chauffés à 350°. On verra que ces corps se décomposent visiblement vers 450°; il est possible que la température de transformation soit encore plus élevée et que la substance se décompose avant de se transformer dans l'autre variété.

Au cours de ce travail, nous avons remarqué que les phases décrites se transforment facilement quand on change les conditions de température et de concentration; de ce fait, la détermination du domaine d'existence de chacune des phases du système nécessiterait une étude complémentaire, qu'il ne nous a pas été possible de faire entrer dans ce travail.

Sulfate thiomercurique $\text{SO}^3.2\text{HgO.SHg}$. — Jacobson (17) aurait préparé cette combinaison en ajoutant de l'eau satu-

rée d'hydrogène sulfuré à une solution de sulfate mercurique dans l'acide sulfurique. Cette préparation est en principe la même que celle que nous avons employée ci-dessus pour la préparation des sulfates thiomercuriques.

L'auteur ne donne aucune indication sur la concentration de la solution en acide sulfurique et en mercure; l'expérience ne peut donc pas être refaite exactement dans les mêmes conditions. Pourtant nous n'avons pas retrouvé cette combinaison dans le large domaine que nous avons exploré, ce qui rend son existence douteuse.

SUR LE SYSTÈME SO^3 - CS^2 - HgO - H^2O

Sulfate thiomercurique $2SO^3.3HgO.SHg.4H^2O$. — En 1909, K. Estrup (18) a observé que le sulfure de carbone agit sur le sulfate mercurique; le résultat de cette action est un sulfate thiomercurique; pour le préparer, on met dans un flacon bouché à l'émeri 40 cm³ d'une solution de sulfate mercurique (préparée en dissolvant 25 g. d'oxyde mercurique dans un mélange de 100 cm³ d'eau et 25 cm³ d'acide sulfurique concentré) et 10 cm³ de sulfure de carbone. On bouche le flacon et on l'abandonne quinze jours à la température ordinaire en l'agitant de temps à autre. Bientôt apparaissent des paillettes blanches et brillantes que l'on filtre puis lave d'abord à l'acide sulfurique (80 cm³ d'eau mélangés avec 20 cm³ d'acide sulfurique concentré), ensuite à l'alcool et finalement à l'éther. Le produit ne peut être lavé à l'eau, car celle-ci le décompose. En l'examinant sous le microscope, on constate que les paillettes ont une forme hexagonale régulière.

Jusqu'ici les phénomènes, de même que les propriétés du produit, sont absolument conformes à ceux décrits par Estrup. Pourtant l'analyse que nous avons faite ne donne pas la formule chimique établie par Estrup. En effet le

tableau XX nous indique qu'on doit attribuer à ce produit la formule $2\text{SO}^3.3\text{HgO.SHg}.4\text{H}^2\text{O}$ au lieu de $3\text{SO}^3.4\text{HgO}.2\text{SHg}.4\text{H}^2\text{O}$ trouvée par cet auteur.

TABLEAU XX

Analyse du produit obtenu d'après K. Estrup.

Formule présumée : $2\text{SO}^3.3\text{HgO.SHg}.4\text{H}^2\text{O}$. Nombre de molécules			
SO^3	HgO	SHg	H^2O
1,98	2,99	1,00	4,25
1,99	2,99	1,00	4,24

Le roentgenogramme caractéristique de cette combinaison est indiqué dans le tableau XXI (pl. III, fig. 1).

TABLEAU XXI

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate thiomercurique $2\text{SO}^3.3\text{HgO.SHg}.4\text{H}^2\text{O}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
4,84	1	1,76	2	1,27	1	1,00	1
4,50	5	1,69	4	1,24	3	0,992	1
3,42	5	1,66	1	1,21	1	0,964	1
2,93	1	1,62	1	1,18	2	0,953	3
2,82	2	1,58	1	1,14	1	0,913	2
2,71	3	1,54	2	1,12	1	0,885	3
2,63	2	1,48	1	1,11	1	0,869	2
2,45	1	1,45	2	1,09	1	0,859	3
2,20	1	1,42	1	1,06	1	0,852	1
1,96	3	1,38	1	1,05	1	0,844	2
1,88	3	1,32	3	1,02	3		

Sulfate thiomercurique $\text{SO}^3\text{Hg}.2\text{SHg}$. — Pour préparer à l'aide du sulfure de carbone la combinaison $\text{SO}^3\text{Hg}.2\text{SHg}$, on opère, d'après Denigès, de la manière suivante :

« On met dans un flacon 225 cm³ de sulfate mercurique (préparé en dissolvant 50 g. d'oxyde mercurique dans un mélange de 1 000 cm³ d'eau et de 200 cm³ d'acide sulfurique concentré), 225 cm³ d'eau et 1 cm³ 5 de sulfure de carbone. On bouche le flacon, on l'agite, on chauffe au bain d'eau bouillante une demi-heure, puis on laisse refroidir. On agite, on bouche et on abandonne de nouveau au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. On laisse refroidir, on filtre, on lave et on dessèche d'abord sur plaques poreuses, puis à l'étuve à 110° ».

Le roentgenogramme du produit correspond en effet à celui consigné dans le tableau XI, c'est-à-dire qu'il s'agit bien de la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{SHg}$.

Ces deux expériences prouvent déjà que, tant dans le système $\text{SO}^3\text{-(CS}^2\text{-HgO-H}^2\text{O)}$ que dans le système $\text{SO}^3\text{-SH}^2\text{-HgO-H}^2\text{O}$, la composition des phases dépend largement de la température et de l'acidité des solutions.

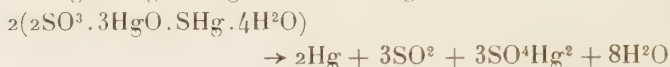
TABLEAU XXII

Action de la chaleur sur les sulfates thiomercuriques.

Formules	Observations
$\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2 \text{SHg}$	Vers 200° le produit jaunit légèrement. Vers 470° la décomposition en Hg et SO^2 commence et la masse noircit; à 520° il reste un peu de SHg.
$\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{SHg } \alpha$	Vers 450° commencement de la décomposition en Hg et SO^2 ; à 520° tout est volatilisé.
$\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{SHg } \beta$	Vers 450° commencement de décomposition en Hg et SO^2 . A 550° tout est volatilisé.
$2 \text{SO}^3 \cdot 3 \text{HgO} \cdot 3 \text{SHg}$	Vers 440° commencement de décomposition en Hg et SO^2 . Vers 480° la masse noircit; à 540° il reste un peu de SHg.
$2 \text{SO}^3 \cdot 3 \text{HgO} \cdot 2 \text{SHg}$	Vers 450° décomposition en SO^2 et Hg; à 530° il reste un peu de SO^4Hg^2 .
$2 \text{SO}^3 \cdot 3 \text{HgO} \cdot \text{SHg} \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$	Vers 110° commencement de la déshydratation qui devient très vive vers 125°. Vers 420° décomposition en Hg et SO^2 ; à 520° il reste un peu de SO^4Hg^2 .

Propriétés chimiques des sulfates thiomercuriques. — Les résultats des recherches sur l'action de la chaleur sur les sulfates thiomercuriques sont consignés dans le tableau XXII.

On voit que tous ces sulfates se décomposent complètement aux environs de 450° ; les décompositions peuvent être représentées par les équations schématisées suivantes :



On a suivi aux rayons X l'action de la chaleur sur la combinaison $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{SHg} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Sur la planche III (fig. 2), se trouve le diagramme de rayons X du produit déshydraté à 140° ; on voit que celui-ci est mal cristallisé et que son réseau cristallin est différent de celui de la combinaison hydratée. A 350° apparaît un diagramme très net (tableau XXIII, pl. III, fig. 3) différent de celui obtenu par déshydratation à 140° . Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de savoir si ces diagrammes correspondent à différentes modifications de la combinaison $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{SHg}$, ou à un mélange de produits de décomposition du sulfate $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{SHg} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

L'eau en excès n'attaque, ni à froid ni à 100° , les sulfates $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{SHg}$, $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{SHg}$ α et β , et $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{SHg}$. Par contre le sulfate $3\text{HgO} \cdot 2\text{SO}^3 \cdot \text{SHg} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ jaunit en présence de l'eau dès la température ordinaire. Le sulfate $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 3\text{SHg}$ s'hydrolyse fortement à 100° ; il élimine alors du sulfure mercurique.

En contact avec une solution de soude 2 N, tous les sulfates thiomercuriques se décomposent déjà à froid. L'analyse aux rayons X montre que tous les résidus noirs, obtenus après l'ébullition des sulfates thiomercuriques avec la

soude 2 *N* sont des mélanges d'oxyde et de sulfure mercuriques (pl. III, fig. 4 et 5).

L'équation suivante donne le schéma d'une telle décomposition :



Dans aucun cas on n'a pu constater dans ces conditions l'apparition d'un diagramme attribuable à l'oxysulfure $2\text{SHg}.\text{HgO}$ indiqué par Denigès.

TABLEAU XXIII

*Intervalles entre les plans réticulaires
du produit obtenu par chauffage
de 2 SO³.3 HgO.SHg.4 H²O à 350°.*

<i>d</i> en Å	Int. rel.	<i>d</i> en Å	Int. rel.	<i>d</i> en Å	Int. rel.	<i>d</i> en Å	Int. rel.
4,34	2	2,16	4	1,71	2	1,32	1
4,03	2	2,07	2	1,65	3	1,26	2
3,10	1	2,01	2	1,62	1	1,20	2
3,00	5	1,94	2	1,50	3	1,15	1
2,65	1	1,87	3	1,41	2		
2,51	3	1,78	2	1,38	1		

L'acide chlorhydrique 2 *N* attaque tous les sulfates thiomercuriques dès la température ordinaire, en les transformant en substances jaunes. A la température d'ébullition cette action est encore plus prononcée. L'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) attaque également à froid les sulfates thiomercuriques : leur couleur devient éphémèrement jaune pour redevenir blanche. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique concentré dissout tous ces sulfates avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique 2 *N*, ou concentrés, ne dissolvent les sulfates thiomercuriques ni à froid ni à

chaud, mais l'eau régale les dissout dès la température ordinaire.

En exposant les sulfates thiomercuriques pendant 30 minutes à la radiation d'une puissante lampe à vapeur de mercure, on constate que les combinaisons $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{SHg}$ et $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.3\text{SHg}$ noircissent, la seconde plus que la première. Les autres combinaisons restent inaltérées.

L'action de la lumière du soleil est analogue.

CHAPITRE V

ACTION DES ACIDES HALOGÉNÉS SUR LES SULFATES MERCURIQUES

Berzélius a décrit l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate mercurique. D'après lui cette réaction donne lieu à la formation d'acide sulfurique et de chlorure mercurique.

La mise en liberté d'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique ne parut pas probable à Ditte qui reprit l'étude des réactions des acides halogénés sur les sulfates mercuriques (22). Ditte est arrivé aux résultats suivants : les acides chlorhydrique et bromhydrique forment des combinaisons d'addition avec les sulfates mercuriques ; ces combinaisons sont du type $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{Hal H}$ et $\text{SO}^3.3\text{HgO}.6\text{Hal H}$ où Hal représente un atome de chlore ou de brome (abréviation de « halogène ») ; elles peuvent être fondues ou sublimées sans décomposition. D'autre part on peut obtenir ces combinaisons par évaporation à sec, au bain-marie, des solutions de sulfates mercuriques dans l'acide halogéné aqueux correspondant.

Les expériences de Ditte ont été en partie confirmées par Baskerville (23). Mais cet auteur trouve en outre la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg.ClH}$.

D'autre part, dans un travail plus récent Ephraïm (24) arrive, en ce qui concerne l'existence de la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{ClH}$, au même résultat que Ditte ; par contre il démontre que l'acide bromhydrique gazeux décompose vers 140° le sulfate mercurique en acide sulfurique et bromure

mercurique, mais il croit qu'il est possible qu'un peu au-dessus de 100° l'acide bromhydrique forme avec le sulfate mercurique la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{BrH}$ (25).

Action de l'acide chlorhydrique. — Pour examiner l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates mercuriques nous avons opéré de la manière suivante :

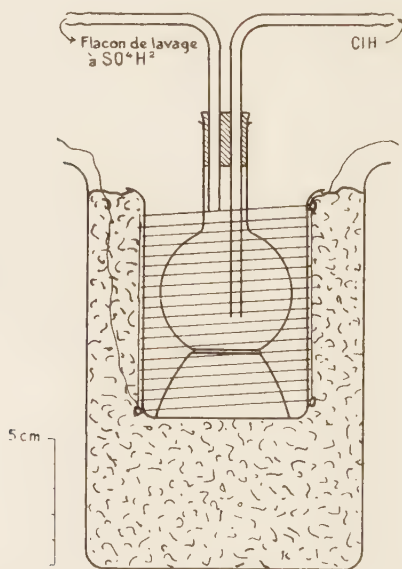


Fig. 6. — Appareil pour l'examen de l'action des acides halogénés sur les sulfates mercuriques.

On étale une couche mince de la substance à examiner au fond d'un ballon de verre et, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. Suivant les besoins, on place l'appareil dans un b  cher rempli de glace ou bien dans un four électrique vertical, dont on peut faire varier la température    volonté (voir fig. 6). De temps en temps on agite avec la main le petit ballon pour exposer de nouvelles couches de substance    l'action du gaz.

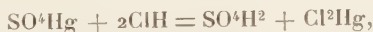
L'acide chlorhydrique est préparé de la manière habituelle, en faisant couler l'acide sulfurique concentré dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz dégagé est ensuite séché à l'aide d'une longue colonne remplie de billes de verre sur lesquelles coule de l'acide sulfurique concentré.

1 g. 010 de sulfate mercurique absorbe, à 120°, 0 g. 237 d'acide chlorhydrique, ce qui correspond au rapport :

$$\text{SO}^4\text{Hg} : \text{ClH} = 1 : 1,9.$$

Ce rapport indique qu'une molécule-gramme de sulfate mercurique absorbe deux molécules-grammes d'acide chlorhydrique.

Il est évident que l'augmentation de poids du sulfate mercurique après la réaction ne doit pas nécessairement être due à la formation de $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$, mais qu'il peut très bien s'agir de la réaction :



l'acide sulfurique n'étant pas sensiblement volatil à 120°.

D'autre part la substance formée par la réaction est très hygroscopique, ce qu'avaient déjà signalé Ditte et Ephraïm.

Mais cette hygroscopicité peut aussi provenir de l'acide sulfurique mis en liberté lors de la réaction ; la masse assez volumineuse de cristaux de chlorure mercurique absorbe l'acide sulfurique de sorte qu'un simple examen visuel ne permet pas de se rendre compte qu'il existe deux phases, l'une liquide et l'autre solide.

L'acide sulfurique constituant la phase fluide du mélange, il doit être possible de le séparer de la phase solide en partie tout au moins. Nous avons donc placé le produit sur une plaque poreuse : la masse d'aspect humide a bientôt séché ; enlevée de la plaque et abandonnée à l'air, elle n'a plus absorbé sensiblement d'humidité.

Nous avons de plus décelé l'acide sulfurique par la réaction avec le saccharose.

On sait que le saccharose se carbonise au contact de l'acide sulfurique concentré. Mais nous avons constaté que le saccharose se colore aussi au contact des acides halogénés concentrés, surtout aux températures élevées. Pour être sûr que la carbonisation du saccharose provient uniquement de l'acide sulfurique il faut préalablement avoir débarrassé le produit à examiner de toute trace d'acide halogéné. Dans ce but nous avons placé un peu de substance dans une petite capsule en porcelaine, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure mercurique placé dans les mêmes conditions et servant de terme de référence ne colore plus le saccharose; on ajoute ensuite à la substance quelques grains de saccharose. Si la masse contient de l'acide sulfurique libre, elle se colore presque instantanément en brun.

Le produit que nous avons obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfate mercurique donne nettement, avec le saccharose, la réaction de l'acide sulfurique libre.

Enfin, le diagramme de rayons X du produit obtenu par la réaction correspond exactement à celui du chlorure mercurique pur (tab. XXIV, pl. IV, fig. 1).

TABLEAU XXIV

*Intervalles entre les plans réticulaires
du chlorure mercurique Cl^2Hg .*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
4,30	5	2,02	2	1,56	1	1,14	1
3,96	3	1,96	2	1,51	2	1,10	2
3,30	4	1,92	2	1,45	3	1,07	1
2,94	4	1,87	2	1,38	3	1,04	2
2,65	3	1,76	3	1,32	1	1,02	1
2,37	3	1,72	1	1,26	1	0,939	2
2,16	1	1,64	2	1,21	1		
2,08	1	1,59	1	1,16	2		

D'après les expériences que nous venons de décrire, il paraît hors de doute que l'acide chlorhydrique gazeux, réagit sur le sulfate mercurique en déplaçant l'acide sulfurique et en formant du chlorure mercurique.

D'autre part nous avons vérifié que l'acide chlorhydrique en solution aqueuse réagit de la même façon.

Si l'on dissout 5 g. de sulfate mercurique dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (10 N) et évapore à sec cette solution sur le bain-marie, le produit qui cristallise après l'évaporation est de même aspect et possède les mêmes caractères que celui décrit ci-dessus : son diagramme de rayons X est identique à celui du chlorure mercurique, son hygroscopicité disparaît après essorage sur plaque poreuse, et il donne avec le saccharose la réaction de l'acide sulfurique libre.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur le turbith minéral, Ditte a obtenu la combinaison $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{ClH}$. Il indique qu'il faut refroidir le vase à réaction, faute de quoi cette combinaison se décompose suivant l'équation :



Nous avons examiné la réaction de l'acide chlorhydrique de la manière décrite à propos du sulfate mercurique. Mais, pour être certain que le refroidissement pendant la réaction était suffisant, le vase à réaction a été placé dans un bēcher contenant de la glace fondante. D'autre part, afin d'éviter une réaction trop violente, qui pourrait élever considérablement la température pendant quelques instants, l'acide chlorhydrique gazeux a été introduit par petites portions. En dépit de ces précautions, on a toujours observé le dépôt des gouttelettes d'eau sur les parois de l'appareil.

0 g. 853 de turbith minéral absorbe 0 g. 273 d'acide chlorhydrique, ce qui correspond au rapport :

$$\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} : \text{ClH} = 1 : 6,4.$$

Aux erreurs d'expérience près, une molécule de turbith minéral réagit donc avec 6 molécules d'acide chlorhydrique.

Le produit obtenu lors de cette réaction donne un diagramme de rayons X qui est celui du chlorure mercurique. Comme dans le cas du sulfate mercurique on a pu déceler l'acide sulfurique libre par la réaction sur le saccharose. On en doit conclure que l'acide chlorhydrique réagit sur le turbith minéral suivant l'équation :



Les cristaux obtenus par évaporation au bain-marie d'une solution de turbith minéral dans un excès d'acide chlorhydrique présentent les mêmes caractères que ceux obtenus par la réaction avec l'acide chlorhydrique gazeux.

Action de l'acide bromhydrique. — L'action de l'acide bromhydrique sur les sulfates mercuriques a été examinée de la même manière que dans le cas de l'acide chlorhydrique.

On prépare l'acide bromhydrique gazeux en faisant réagir le brome sur le naphthalène. On fait passer le gaz dans quatre tubes en U en vue de sa purification. Le premier de ces tubes contient du coton de verre, le second des morceaux de plaques poreuses, le troisième est rempli d'anthracène et le quatrième d'anhydride phosphorique. Un petit barboteur placé à la sortie du vase à réaction et rempli d'huile de vaseline sert de compte-bulles.

On fait réagir l'acide bromhydrique gazeux entre 110° et 120° sur le sulfate mercurique. Après 8 heures 1 g. 143 de sulfate mercurique ont absorbé 0 g. 295 d'acide bromhydrique, ce qui correspond au rapport :

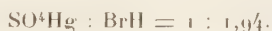


Ce rapport se rapproche de celui correspondant à la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{BrH}$ signalée par Ephraïm et Schärer.

Mais le produit de la réaction n'a nullement le caractère d'une combinaison définie. Son röntgenogramme est formé par la superposition des diagrammes du sulfate mercurique et du bromure mercurique. En contact avec de l'eau ce produit se colore en jaune ; chauffé vers 300° il se décompose en bromure mercurique volatil et sulfate mercurique. D'autre part, il contient de l'acide sulfurique libre, décelable par le saccharose. On a donc affaire à un mélange de bromure mercurique, de sulfate mercurique et d'acide sulfurique.

Il est probable que l'acide sulfurique et le bromure mercurique formés au cours de la réaction empêchent l'acide bromhydrique de réagir sur le sulfate mercurique non transformé, de sorte qu'à partir d'un certain moment la réaction devient très lente ; ainsi s'explique la présence de sulfate mercurique non attaqué.

En élevant la température, la transformation du sulfate mercurique devient complète. A 250°, 2 g. 145 de bromuré mercurique absorbent 1 g. 132 d'acide bromhydrique, ce qui correspond au rapport :



Le produit obtenu donne un diagramme identique à celui du bromure mercurique (voir le tableau XXV et planche IV, fig. 2) ; l'acide sulfurique libre est décelable par le saccharose.

La présence d'acide sulfurique libre se manifeste aussi par son action destructive sur l'acide bromhydrique : dans le ballon à réaction on observe des vapeurs de brome, et le tube froid servant à la sortie de l'excès de gaz contient de l'eau condensée. Il est évident qu'il s'agit de la réduction de l'acide sulfurique par l'acide bromhydrique suivant l'équation :



L'acide bromhydrique gazeux réagit donc sur le sulfate

mercurique d'une manière analogue à l'acide chlorhydrique : il se forme du bromure mercurique et de l'acide sulfurique.

TABLEAU XXV

*Intervalles entre les plans réticulaires
du bromure mercurique Br^2Hg .*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
6,15	5	2,07	4	1,45	1	1,14	1
3,65	2	1,94	1	1,36	1	1,06	1
2,32	2	1,69	1	1,30	3	0,986	1
2,18	1	1,56	4	1,24	3		

La méthode de rayons X et les méthodes chimiques indiquent que l'acide bromhydrique en solution concentrée réagit de la même façon que l'acide bromhydrique gazeux. 5 g. de sulfate mercurique sont dissous dans 11 cm³ d'acide bromhydrique ($d = 1,38$) et l'excès d'acide est évaporé au bain-marie : le résidu est un mélange d'acide sulfurique et de bromure mercurique.

L'acide bromhydrique gazeux réagit à 0° sur le turbith minéral comme l'acide chlorhydrique : il se forme du bromure mercurique, de l'eau et de l'acide sulfurique. L'eau a été observée sur les parois froides du vase à réaction. L'acide sulfurique et le bromure mercurique ont été respectivement décelés par les méthodes chimiques et les diagrammes de rayons X. Les mêmes conclusions sont valables en ce qui concerne l'action de l'acide bromhydrique en solution au voisinage de 100°.

Action de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique gazeux est préparé en faisant couler goutte à goutte de l'acide iodhydrique concentré (68 o/o) sur de l'anhydride

phosphorique. Les traces de vapeurs d'iode contenues dans le gaz sont éliminées par refroidissement à -10° .

TABLEAU XXVI

*Intervalles entre les plans réticulaires
de l'iodure mercurique rouge I^2Hg .*

d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.	d en $\text{\AA}$	Int. rel.
6,99	2	2,02	2	1,39	2	1,13	2
6,01	2	1,90	2	1,34	1	1,10	2
3,96	3	1,82	3	1,32	2	1,07	3
3,46	3	1,73	2	1,29	2	1,03	3
2,91	2	1,62	2	1,24	4	0,962	3
2,68	2	1,51	2	1,22	1	0,911	2
2,13	5	1,47	2	1,17	2	0,820	4

A la température ordinaire, l'acide iodhydrique gazeux réagit immédiatement sur le sulfate mercurique en le transformant en une masse rouge. Après une heure de réaction le diagramme obtenu avec un échantillon de cette masse correspond à celui de l'iodure mercurique (tableau XXVI, planche IV, fig. 3). Le saccharose décele la présence de l'acide sulfurique libre. On a donc affaire à une réaction analogue à celle des acides chlorhydrique et bromhydrique.

L'acide sulfurique formé pendant la réaction décompose l'acide iodhydrique, et les parois du ballon se couvrent de cristaux d'iode. C'est pourquoi on ne peut pas déterminer l'augmentation de poids que subit le sulfate mercurique pendant la réaction.

0 g. 3 de sulfate mercurique se dissolvent facilement dans 2 cm^3 d'acide iodhydrique à 28 o/o. Par évaporation de cette solution au bain-marie on obtient un mélange d'iodure mercurique, d'acide sulfurique et d'iode. Ce dernier est séparé du mélange par un chauffage prolongé au bain-marie.

Il reste encore à signaler que l'acide iodhydrique gazeux, à 0°, et l'acide iodhydrique à 28 o/o, au voisinage de 100°, réagissent sur le turbith minéral comme les acides chlorhydrique et bromhydrique.

Des expériences que nous avons décrites ci-dessus, se dégagent les conclusions suivantes :

Dans les conditions où nous avons opéré, les acides halogénés, à l'état gazeux ou en solution, réagissent sur le sulfate mercurique et le turbith minéral, en déplaçant l'acide sulfurique et en formant les halogénures mercuriques correspondants. Cette observation est en concordance avec celles de Berzélius pour l'acide chlorhydrique, d'Ephraïm et Schärer pour l'acide bromhydrique, et de Ditte pour l'acide iodhydrique.

D'autre part nous n'avons pas retrouvé les combinaisons suivantes $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$ [Ditte (22), Baskerville (23), Ephraïm (24)], $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{BrH}$, $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{ClH}$, $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{BrH}$ [Ditte (22)], $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{ClH}$ [Baskerville 23)], $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{BrH}$ Ephraïm et Schärer (25), bien que nous nous soyons placés dans les conditions indiquées pour leur préparation.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LES HALOGÉNURES MERCURIQUES

Dans son travail sur l'action des acides halogénés sur les sulfates mercuriques, Ditte (22) signale que les combinaisons additives $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$ et $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{BrH}$, dont on a parlé dans le paragraphe précédent, peuvent également être obtenues par l'action de l'acide sulfurique concentré, aux températures élevées, sur les halogénures mercuriques correspondants. D'après cet auteur, l'iode mercurique ne donne pas de combinaison analogue.

Baskerville a refait l'expérience de Ditte, mais a trouvé la

combinaison $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Il opérait avec de l'acide sulfurique contenant une molécule d'eau pour une molécule de SO^4H^2 , persuadé que l'expression « acide sulfurique monohydraté » employée par Ditte signifie le corps de formule $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Il est pourtant plus que probable qu'il s'agit tout simplement de l'acide sulfurique à 93 o/o ; l'expression « acide sulfurique monohydraté » s'explique par la formule dualistique $\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ qu'employaient les anciens chimistes.

Pour étudier l'action de l'acide sulfurique concentré sur les halogénures mercuriques, un appareil spécial fut construit, en tenant compte du fait qu'on opère avec des substances volatiles et toxiques (fig. 7). C'est, à quelques modifications près, l'appareil à sublimation décrit par Treadwell. Les appareils à sublimation ont un grand défaut : ils ne permettent pas d'éviter la cristallisation des produits sur les parois mêmes du vase contenant la substance. Ces dépôts empêchent d'observer ce qui se passe à l'intérieur de l'appareil. D'autre part la substance sublimée peut être souillée par la phase liquide et ses impuretés, qui montent par capillarité le long des parois et passent sur la partie froide de l'appareil.

Un chauffage extérieur, par un enroulement électrique, permet d'éviter ces inconvénients. Un rhéostat, placé dans le circuit, permet le réglage de la température du fil chauffant. Le tube intérieur est refroidi par de l'eau froide. A la partie inférieure du tube extérieur, les spires plus nombreuses de l'enroulement permettent d'atteindre en cet endroit une température plus élevée, nécessaire à la sublimation de la substance. Toutes les parties de l'appareil sont en verre Pyrex.

Cet appareil reçoit des quantités équivalentes de chlorure mercurique et d'acide sulfurique concentré ($d = 1,883$) ; on le chauffe vers 300° . La masse fond et se divise en deux couches. La couche inférieure est très riche en chlorure mer-

curique, la couche supérieure contient beaucoup d'acide sulfurique. De la masse fondue se dégagent continuellement des vapeurs qui se condensent sur la partie froide de l'appareil en cristaux blancs hygroscopiques.

Ces cristaux présentent les caractères de ceux que l'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate

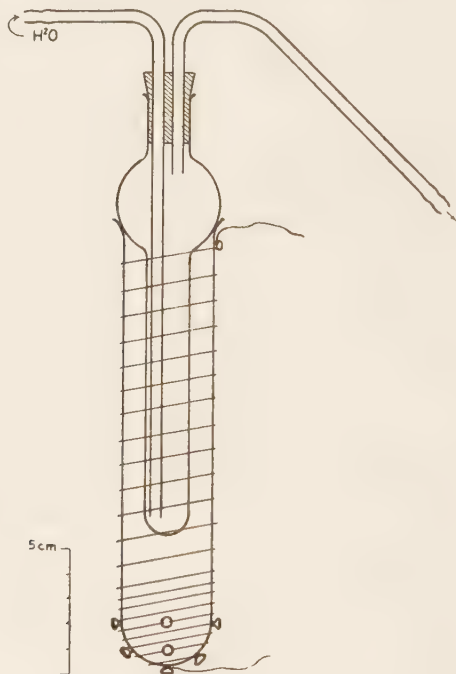


Fig. 7. — Appareil de sublimation.

mercurique : leur hygroscopicité disparaît après le séchage sur plaques poreuses. Ils contiennent de l'acide sulfurique décelable par le saccharose. Leur diagramme de rayons X correspond à celui du chlorure mercurique. On obtient le même résultat en opérant avec de l'acide sulfurique dont la concentration correspond à la formule $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Il est évident que l'acide sulfurique n'a pas réagi sur le chlorure mercurique, et qu'il ne se forme pas de composé double de formule $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$.

Avec le bromure mercurique et l'acide sulfurique chauffés en quantités équivalentes vers 300° , les mêmes phénomènes s'observent. La masse fondue se divise encore en deux couches; les méthodes chimiques et roentgenographiques indiquent que le produit sublimé est un mélange d'acide sulfurique et de bromure mercurique.

Les phénomènes ne sont pas les mêmes quand on opère dans les mêmes conditions avec l'iodure mercurique et l'acide sulfurique. L'acide sulfurique réagit sur l'iodure mercurique, et il se dégage de la masse fondue des vapeurs d'acide iodhydrique, d'acide sulfurique et d'iodure mercurique. A son tour l'acide iodhydrique se décompose en partie avec formation d'iode et d'anhydride sulfureux. Après environ une demi-heure, le dégagement devient plus faible. L'iodure mercurique inaltéré a réagi avec le sulfate mercurique en formant une substance qui cristallise après refroidissement sous forme d'un bloc de cristaux blanc jaunâtre.

TABLEAU XXVII

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate iodomercurique $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
4,58	4	2,49	1	1,87	3	1,46	3
3,81	3	2,40	1	1,78	1	1,21	1
3,42	4	2,25	5	1,76	1	1,19	1
3,14	4	2,09	2	1,71	1		
2,93	1	2,08	1	1,64	5		
2,68	3	1,89	2	1,53	2		

Ces cristaux ont un diagramme de rayons X qui leur est propre (tableau XXVII, pl. IV, fig. 4). L'analyse chi-

mique montre qu'il s'agit d'une combinaison de formule $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$, signalée par Souville (26).

Formule présumée	$\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$
Nombre de molécules de SO^4Hg . . .	1,05
Nombre de molécules de I^2Hg . . .	0,98

L'analyse thermique du système $\text{I}^2\text{Hg}-\text{SO}^4\text{Hg}$ prouve également l'existence de cette combinaison.

En résumé, on peut dire que :

SO^4H^2 concentré (de même que l'acide sulfurique dont la concentration correspond à la formule $\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$) n'agit ni sur Cl^2Hg ni sur Br^2Hg ; à une température de 300° à 350° , SO^4H^2 réagit par contre sur I^2Hg , en formant SO^4Hg et IH . Dans ces conditions, la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$, trouvée par Souville (26) et contestée depuis par Ditte (27), prend naissance.

L'existence des combinaisons d'addition de formules $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{ClH}$ [Ditte (22), Baskerville (23)], $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{BrH}$ [Ditte (22)], $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{ClH}.\text{H}^2\text{O}$ [Baskerville (23)], anciennement admises dans les conditions où nous avons opéré, ne saurait donc être retenue.

Propriétés chimiques du sulfate iodo-mercurique $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$. — Chauffée pendant plusieurs heures vers 300° la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$ dégage continuellement de l'iodure mercurique, pour ne laisser finalement que du sulfate mercurique SO^4Hg .

L'eau et les acides minéraux dilués (ClH , NO^3H , SO^4H^2) hydrolysent déjà à froid la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.\text{I}^2\text{Hg}$:



L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique concentrés agissent de la même façon.

L'acide sulfurique concentré ne réagit pas à froid ; le pro-

duit se dissout au bain-marie. Si l'on chauffe davantage, l'acide sulfurique réagit sur la combinaison, formant de l'acide iodhydrique et du sulfate mercurique ; l'acide iodhydrique se décompose à son tour.

La soude en solution 2 *N* décompose ce sulfate iodomercurique déjà à la température ordinaire.

CHAPITRE VI

SUR LES COMBINAISONS ENTRE LES SULFATES MERCURIQUES ET L'IODURE MERCURIQUE

En 1905, Ditte (27) a montré que l'iodure mercurique peut former avec les sulfates mercuriques différentes combinaisons dont la composition varie suivant les conditions où l'on opère. D'autre part, Brückner (28) a obtenu le sel $6(2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}) \cdot 6\text{I}^2\text{Hg} \cdot (10^3)^2\text{Hg}$ en faisant réagir l'iode sur le sulfate mercurique en présence d'eau. D'après Chateau (29), on n'obtiendrait ainsi qu'un mélange des combinaisons : $6(\text{SO}^3 \cdot 2\text{HgO})$, $6(\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg})$ et $(10^3)^2\text{Hg}$.

On fait réagir sur 3 g. d'iodure mercurique, à la température du bain-marie, 30 cm³ d'oléum contenant 20 o/o d'anhydride sulfurique. L'iodure se dissout, la solution se colore en brun foncé, et il s'échappe des vapeurs d'iode et d'anhydride sulfurique. Après quelques heures, la solution devient incolore et il se dépose, après le refroidissement, des micro-cristaux blancs et brillants. Le röntgenogramme de ces cristaux résulte de la superposition du diagramme du sulfate mercurique et de la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$. On ne retrouve donc pas la combinaison $3\text{SO}^3\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ qui se formerait dans ces conditions d'après Ditte.

Mais si l'on fait réagir, à la température ordinaire, sur 6 g. d'iodure mercurique, des solutions saturées de sulfate mercurique, contenant 100 g. d'eau et 70, 40, 30, 20 et 10 g. d'acide sulfurique concentré, l'iodure mercurique se trans-

forme en une substance blanche, formée de cristaux feutrés. Le temps nécessaire à la transformation de l'iodure mercurique varie de 1 à 20 jours suivant la solution employée; la vitesse atteint son maximum pour les solutions contenant 40 g. d'acide sulfurique pour 100 g. d'eau.

Si la transformation s'arrête avant que tout l'iodure mercurique ait réagi, on décante le liquide, on le sature à nouveau avec du sulfate mercurique et on le remet en contact avec l'iodure mercurique. On répète cette opération plusieurs fois s'il est nécessaire (1).

Les diagrammes de rayons X correspondant à toutes les substances obtenues en présence d'acide sulfurique dilué sont rigoureusement identiques (tableau XXVIII, pl. IV, fig. 5).

TABLEAU XXVIII

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate iodomercurique $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.1^2\text{Hg}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,30	2	2,51	4	1,71	2	1,33	1
4,58	4	2,28	3	1,63	3	1,17	2
3,46	5	2,23	1	1,54	2	1,14	1
3,26	2	2,05	2	1,50	1	1,11	1
3,04	4	1,92	2	1,45	1		
2,77	3	1,83	3	1,42	1		
2,63	2	1,76	2	1,39	1		

En se basant sur le fait que le rentgenogramme de Debye et Scherrer est caractéristique d'une phase, il suffit, pour trouver la formule qui correspond aux substances décrites

(1) Signalons de plus que les solutions contenant 20 g. d'acide sulfurique pour 100 g. d'eau donnent naissance à la fois aux cristaux feutrés précédents et d'autre part à des cristaux de sulfate mercurique monohydraté.

ci-dessus, d'en analyser une pour connaître la formule de toutes les autres.

Pour avoir un corps suffisamment pur pour l'analyse chimique, on lave avec 20 cm³ d'alcool absolu, puis avec 10 cm³ d'éther, les cristaux formés dans la solution contenant 40 g. d'acide sulfurique pour 100 g. d'eau, et on les sèche à l'étuve à 110°. La teneur moyenne en eau pour trois déterminations concordantes est de 1,1 o/o.

Il n'est pas possible de pousser le lavage à l'alcool au delà du moment où les cristaux commencent à se décomposer.

Les résultats d'analyses chimiques reproduits dans le tableau XXIX, montrent que les cristaux en question admettent la formule $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$.

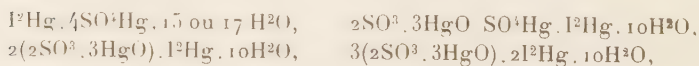
TABLEAU XXIX

Analyses du sulfate iodomercurique $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$.

Formule	Nombre de molécules		
	SO^3	HgO	I^2Hg
$2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$	2,22	3,65	0,99
	2,24	2,99	0,98
	2,25	2,94	1,00

Sur le tableau on voit que la teneur en SO^3 trouvée expérimentalement est trop élevée; cet excès s'explique par le fait que 1 o/o d'acide sulfurique adhérant aux cristaux suffit à provoquer une erreur relative de 6/100 pour le dosage de SO^3 .

Les combinaisons :



qui se formeraient d'après Ditte dans les conditions décrites

ci-dessus, se réduisent donc à une seule, de formule $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$.

Le röntgenogramme du produit obtenu d'après Brückner, par action de 2 g. de sulfate mercurique sur 8 g. d'eau et 0,5 g. d'iode, montre que ce produit renferme en majeure partie la combinaison $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$. Par les réactions chimiques, on voit qu'il contient également de l'iodate mercurique, en quantités que la sensibilité peu élevée de la méthode röntgenographique ne permet pas de déceler.

Propriétés chimiques du sulfate iodomercurique $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$. — Exposé à l'action de la chaleur, le sulfate iodomercurique basique $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ commence à jaunir vers 130° ; à la température de 300° , on observe la sublimation de l'iodure mercurique; vers 390° la masse fond partiellement, l'iodure mercurique se dégage fortement, et à 550° il ne reste qu'une masse brune, pareille à celle obtenue dans la décomposition thermique du sulfate $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{Hg} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. En effet, le diagramme de rayons X indique que la masse qui reste après la décomposition du sulfate iodomercurique basique est un mélange de SO^4Hg et $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}$:



L'eau et les acides minéraux dilués (ClH , NO^3H , SO^4H^2), hydrolysent la combinaison $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ dès la température ordinaire suivant l'équation :



Les acides chlorhydrique et nitrique concentrés réagissent de la même façon.

L'acide sulfurique concentré ne réagit pas à la température ordinaire; à 150° le produit se dissout.

La soude 2 *N* décompose immédiatement le sulfate iodomercurique basique.

RÉSUMÉ

Ce travail a eu pour but d'étudier la chimie des sulfates mercuriques, en utilisant la méthode de diffraction des rayons X de Debye et Scherrer comme contrôle des phases cristallines.

Les résultats essentiels de ce travail sont les suivants :

1° Le système $\text{SO}^3\text{-HgO-H}^2\text{O}$ comporte les phases $\text{SO}^3.3\text{HgO}$, $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Hg.H}^2\text{O}$, et SO^4Hg , caractérisées par leurs courbes de solubilité (Hoitsema) et leurs rentgenogrammes respectifs. L'existence des combinaisons $\text{SO}^3.3\text{HgO}.1/2\text{H}^2\text{O}$ (Rây), $\text{SO}^3.4\text{HgO}$ (Athanasesco) et $4\text{SO}^3.3\text{HgO}$ (Hopkins) n'a pu être constatée ;

2° Les sulfates mercuro-mercuriques $\text{SO}^3.\text{Hg}^2\text{O}.2\text{HgO}$ (Brooks), et $\text{SO}^4\text{Hg.SO}^4\text{Hg}^2$ (Baskerville et Miller) n'ont pu être retrouvés.

3° Le système $\text{SO}^3\text{-SH}^2\text{-HgO-H}^2\text{O}$ admet sept phases différentes, caractérisées par leurs rentgenogrammes. Deux des quatre phases obtenues à 0° n'ont pu être pourvues avec certitude d'une formule chimique. Nous avons trouvé : 1° A 0° les phases $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$, XII, XIII, et $\text{SO}^4\text{Hg.SHg}\alpha$; 2° A 25° $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$, $\text{SO}^4\text{Hg.SHg}$ variétés α et β ; 3° A 50° $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$ et $\text{SO}^4\text{Hg.SHg}\alpha$; 4° A 100° enfin $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.3\text{SHg}$, $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$, $2\text{SO}^3.3\text{HgO}.2\text{SHg}$, $\text{SO}^4\text{Hg.SHg}\alpha$ et β . Seul le composé $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$ était connu.

La combinaison $\text{SO}^3.2\text{HgO.SHg}$ décrite par Jacobson n'a pas été retrouvée.

4° Par l'action du sulfure de carbone sur les solutions de sulfates mercuriques on obtient la combinaison $\text{SO}^4\text{Hg}.2\text{SHg}$, conformément aux travaux de Denigès. Le produit obtenu d'après Estrup admet la formule $2\text{SO}^3.3\text{HgO.SHg}.4\text{H}^2\text{O}$, au lieu de $3\text{SO}^3.4\text{HgO}.2\text{SHg}.4\text{H}^2\text{O}$ donnée par cet auteur.

5° Les acides halogénés, gazeux ou en solution aqueuse,

réagissent sur les sulfates mercuriques en libérant de l'acide sulfurique et en formant le sel mercurique halogéné correspondant. Les combinaisons d'addition, formulées $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$ (Ditte, Ephraïm, Baskerville) $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{BrH}$, $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{ClH}$, $\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{BrH}$ (Ditte), $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{ClH}$ (Baskerville) n'ont pu être obtenues.

6° L'acide sulfurique concentré n'agit à 300° ni sur le chlorure mercurique, ni sur le bromure mercurique ; par contre il réagit sur l'iodure mercurique pour former $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ (Souville). Les combinaisons formulées $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{ClH}$ (Ditte, Baskerville), $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{BrH}$ (Ditte, et $\text{SO}^4\text{Hg}^2 \cdot \text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Baskerville), n'ont pu être reproduites.

7° L'oléum contenant 20 o/o d'anhydride sulfurique décompose à chaud l'iodure mercurique ; suivant la durée de la réaction, on obtient soit un mélange de $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ et SO^4Hg , soit du sulfate mercurique pur. La combinaison $3\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ (Ditte) n'a pu être obtenue.

8° Des solutions saturées et d'acidité variable, de sulfate mercurique, réagissent à la température ordinaire sur l'iodure mercurique en formant la combinaison $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ (Ditte). Les produits formulés $\text{I}^2\text{Hg} \cdot 4\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 15$ ou $18\text{H}^2\text{O}$, $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, $2(2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}) \cdot \text{I}^2\text{Hg} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, $3(2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO}) \cdot 2\text{I}^2\text{Hg} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ (Ditte) n'ont pas été retrouvés.

9° Par l'action d'une solution de sulfate mercurique sur l'iode on obtient un mélange des combinaisons $2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{I}^2\text{Hg}$ et $(\text{IO}^3)^2\text{Hg}$. La combinaison formulée $6(2\text{SO}^3 \cdot 3\text{HgO} \cdot 6\text{I}^2\text{Hg} (\text{IO}^3)^2\text{Hg}$ (Brückner) et considérée par Chateau comme un mélange de $6(\text{SO}^3 \cdot 2\text{HgO})$, de $6(\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{I}^2\text{Hg})$ et de $(\text{IO}^3)^2\text{Hg}$ n'a pu être obtenue.

10° Un nouvel appareil pour la sublimation et un appareil pour l'examen de l'action de la chaleur sur les sulfates mercuriques ont été décrits dans ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. KOLTHOFF (I. M.). — *Die Massanalyse*, Berlin, 1928, t. II, p. 552; E. RUPP, *Arch. d. Pharmz.*, 241, 1903, p. 444.
2. VOTOČEK (E.) et KAŠPAREK (L.). — *Bull. Soc. Chim.* (4), 33, 1923, p. 113.
3. NJEGOVAN (V.) et MARJANOVIĆ (V.). — *Ztschr. f. anal. Chem.*, 73, 1928, p. 271; *Arhiv za Hem. i Farm.*, 1, 1928, p. 5.
4. TREADWELL. — *Manuel de Ch. anal.* Paris, 1920, t. II, p. 338.
5. WINKLER (L. W.). — *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 39, 1900, p. 85; KOLTHOFF (I. M.), *L. c.*, p. 363.
6. MARK (H.). — *Die Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*. Leipzig, 1926.
7. LE CHATELIER. — *Comptes rendus*, 98, 1884, p. 675.
8. HOITSEMA (C.). — *Ztschr. f. phys. Chem.*, 17, 1895, p. 657.
9. COX (A. I.). — *Ztschr. f. anorg. Chem.*, 40, 1904, p. 146.
10. RÂY (P. CH.). — *J. Chem. Soc. London*, 71, 1897, p. 1097.
11. ATHANASESCO. — *Comptes rendus*, 103, 1886, p. 271.
12. HOPKINS. — *Amer. Journ. of Scien.*, 18, 1830, p. 364.
13. DUNSTAN (W. R.) et DYMOND (T. S.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 51, 1887, p. 653.
14. BROOKS (T.). — *Poggendorff's Ann.*, 66, 1845, p. 63.
15. BASKERVILLE (CH.) et MILLER (F. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 19, 1897, p. 873.
16. ROSE (H.). — *Poggendorff's Ann.* 13, 1828, p. 59.
17. JACOBSON (J.). — *Poggendorff's Ann.*, 68, 1846, p. 410.
18. ESTRUP (K.). — *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 62, 1909, p. 168.
19. DENIGÈS. — *Bull. Soc. Chim.* (4), 17, 1915, p. 353.
20. PALM (R.). — *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1, 1862, p. 149.
21. BARFOED (C.). — *Journ. f. prakt. Chem.*, 93, 1864, p. 230.
22. DITTE (A.). — *An. de Ch.* (5), 17, 1879, p. 120; *Comptes rendus*, 87, 1878, p. 794.
23. BASKERVILLE (CH.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 1901, p. 894.
24. EPHRAÏM (F.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 58, 1925, p. 2262.

25. EPHRAÏM (F.) et SCHÄRER (A.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 2161.
 26. SOUVILLE. — *Journ. de Pharm.*, 26, 1840, p. 474.
 27. DITTE (A.). — *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 1162.
 28. BRÜCKNER (C.). — *Mon. f. Chem.*, 27, 1906, p. 345, 28, 1907, p. 969.
 29. CHATEAU (M.). — *Bull. Soc. Chim.* (4), 17, 1915, p. 121.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Détermination des structures moléculaires
par les rayons X

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 janvier 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

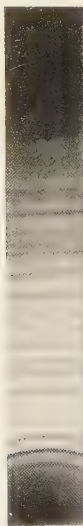
VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Planche I
(P_{AlC})

$\text{SO}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



1

$2\text{SO}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



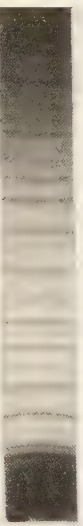
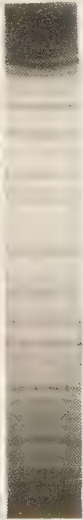
2

$\text{SO}^2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$



3

SO^2Hg



4

SO^2Hg^2



5

Planche II
(P_{AlC})



Planche III
(P_{AIC})

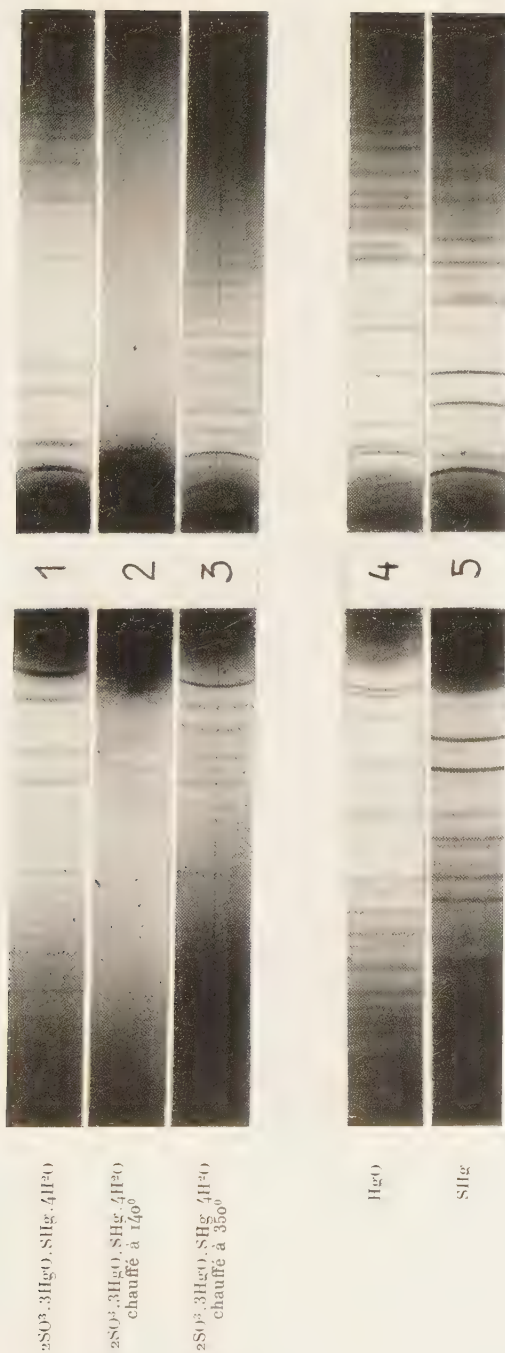


Planche IV
(P_{AIC})

